

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

ATION FOR GEIST  
Internationales Film

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C09B 35/64, 69/10, 67/22		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/41581  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. September 1998 (24.09.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01325			(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 1998 (06.03.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 11 169.6 18. März 1997 (18.03.97) DE			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): SCHRÖDER, Gunter-Rudolf [DE/DE]; Zietenstrasse 95, D-68259 Mannheim (DE). FREUND, Torsten [DE/DE]; Römerweg 11, D-67117 Limburgerhof (DE). MAYER, Udo [DE/DE]; Max-Sievogt-Strasse 27, D-67227 Frankenthal (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
<b>(54) Titel:</b> OLIGOMERIC AZO DYES			
<b>(54) Bezeichnung:</b> OLIGOMERE AZOFARBSTOFFE			
<b>(57) Abstract</b>			
<p>The invention relates to azo dyes with an alternating composition of diazocomponents and coupling components, containing in the molecule at least three units of the structure (I) wherein D stands for a tetrazocomponent of the formula (II) wherein X means a direct link, oxygen, sulfur, or a binding link of the formula -NHCO-, -NHCONH-, -CO-, -NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NH-A-NH-SO<sub>2</sub>-, NAlk-CO-, NAlk-CO-NAlk-, NAlk-CO-NH-, NAlk-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NAlk-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NAlk-A-NAlk-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NAlk-A-NH-SO<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>- or -NH- and R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> mean hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanoyl, cyano, carboxyl, hydroxysulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl, hydroxy, carbamoyl, mono- or di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylcarbamoyl, sulfamoyl, mono- or di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylsulfamoyl, fluorine, chlorine, bromine, nitro or trifluoromethyl independently of one another and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> mean hydrogen, hydroxysulfonyl or carboxyl independently of one another and wherein K is a coupling component III from the aminonaphthol family, up to 90 mol % of component III being replaceable by a coupling component IV. The invention also relates to methods for the production thereof and the use thereof for dyeing natural or synthetic substrates.</p>			

**(57) Zusammenfassung**

Oligomere Azofarbstoffe mit einem alternierenden Aufbau aus Diazokomponenten und Kupplungskomponenten, enthaltend im Molekül mindestens 3 Einheiten der Struktur (I), in der D für eine Tetrazokomponente der Formel (II) steht, in welcher X eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel oder ein Brückenglied der Formel, -NHCO-, -NHCONH-, -CO-, -NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NH-A-NH-SO<sub>2</sub>-, -NAlk-CO-, -NAlk-CO-NAlk-, -NAlk-CO-NH-, -NAlk-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NAlk-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NAlk-A-NAlk-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NAlk-A-NH-SO<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>- oder -NH-, R<sup>1</sup> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyl, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Carbamoyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylcarbamoyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylsulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Nitro oder Trifluormethyl und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxysulfonyl oder Carboxyl bedeuten und in der K eine Kupplungskomponente III aus der Aminonaphthaloreihe ist, wobei bis zu 90 mol-% der Komponente III durch eine Kupplungskomponente IV ersetzt sein können, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zum Färben von natürlichen oder synthetischen Substraten.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Oligomere Azofarbstoffe

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft oligomere Azofarbstoffe mit einem alternierenden Aufbau aus Diazokomponenten und Kupplungskomponenten, enthaltend im Molekül mindestens 3 Einheiten der Struktur I

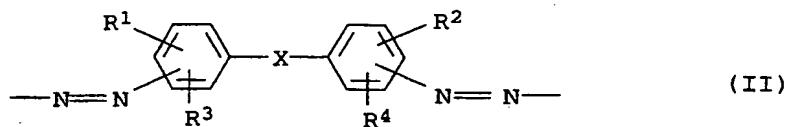
10

---[D—K]---

(I)

in der D für eine Tetrazokomponente der Formel II

15



steht, in welcher

20 X

eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel oder ein Brückenglied der Formel, -NHCO-, -NHCONH-, -CO-, -NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NH-A-NH-SO<sub>2</sub>-, -NAlk-CO-, -NAlk-CO-NAlk-, -NAlk-CO-NH-, -NAlk-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NAlk-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NAlk-A-NAlk-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NAlk-A-NH-SO<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>- oder -NH-

25

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyl, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl, Hydroxy, Carbamoyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylcarbamoyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylsulfamoyl, Fluor, Chlor, Brom, Nitro oder Trifluormethyl

35 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>

unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxysulfonyl oder Carboxyl,

Alk

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls mit Hydroxy, Cyano, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylamino, Amino, Carboxyl oder Hydroxysulfonyl substituiert ist und gegebenenfalls durch 1 Sauerstoffatom unterbrochen ist und

A

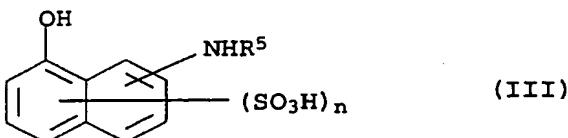
Phenylen, das mit Hydroxysulfonyl substituiert sein kann, bedeuten und

45

2

in der K einen bivalenten Rest einer Kupplungskomponente der Formel III

5



bezeichnet, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, das durch Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann,

15 n

1 oder 2,

wobei bis zu 90 mol-% der Komponente III durch eine Kupplungskomponente der Formel IV

20



25 in der

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Hydroxy, Amino, Morpholino oder einen Rest NHAlk oder (N(Alk)<sub>2</sub>) und und

30 R<sup>8</sup>

Wasserstoff, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl, Carbamoyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylcarbamoyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylsulfamoyl oder einen Rest -NHAlk oder -N(Alk)<sub>2</sub> bedeuten,

35

ersetzt sein können,

ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Substraten sowie 40 Mischungen, die die neuen Farbstoffe enthalten.

Aus der DE-A 41 24 437 sind schwarze Azofarbstoffe bekannt, die erhalten werden durch drei aufeinanderfolgende Kupplungen von 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, Resorcin und Anilin auf 45 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure bzw. das jeweilige

Kupplungsprodukt. Die hierbei gewählte Stöchiometrie führt zu einer Mischung verschiedener Trisazofarbstoffe.

Ferner beschreibt die DE-A 27 33 107 symmetrische Hexakisazoverbindungen, die schrittweise durch Kupplung von tetrazotierter 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure mit dem durch Kupplung erhaltenen Monoazofarbstoff aus 1-Amino-5-nitrobenzol-2-sulfinsäure und 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und nach Reduktion der Nitrogruppe des Reaktionsproduktes und sich anschließender Diazotierung in einen dritten Kupplungsschritt mit Resorcin, erhalten werden.

Diesen Farbstoffen ist gemeinsam, daß sie unbefriedigende Echtheiten aufweisen. Insbesondere bei ihrer Verwendung als Lederfarbstoffe sind die Naß- und Schweißechtheiten ungenügend.

Daher war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Azofarbstoffe bereitzustellen, die sich durch vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften insbesondere gute Naß- und Schweißechtheiten auszeichnen.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten oligomeren Azo-farbstoffe gefunden.

Da die oligomeren Azofarbstoffe mehrere Hydroxysulfonylgruppen und gegebenenfalls auch Carboxygruppen enthalten, sind auch deren Salze von der Erfindung mit umfaßt.

Als Salze kommen dabei Metall- oder Ammoniumsalze in Betracht. Metallsalze sind insbesondere die Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze. Unter Ammoniumsalzen im erfindungsgemäßen Sinne sind solche Salze zu verstehen, die entweder unsubstituierte oder substituierte Ammoniumkationen aufweisen. Substituierte Ammoniumkationen sind z.B. Monoalkyl-, Dialkyl-, Trialkyl-, Tetraalkyl- oder Benzyltrialkylammoniumkationen oder solche Kationen, die sich von stickstoffhaltigen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Heterocyclen ableiten, wie Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Morpholinium- oder Piperaziniumkationen oder deren N-monoalkyl- oder N,N-dialkylsubstituierte Produkte. Unter Alkyl ist dabei im allgemeinen geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl zu verstehen, das durch 1 bis 3 Hydroxygruppen substituiert und/oder durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylreste auftreten, so weisen sie in der Regel 1 oder 2, insbesondere einen, Substituenten auf.

## 4

Die Phenylengruppe A ist bevorzugt 1,3- oder 1,4-Phenylen. Wenn sie substituiert ist, trägt sie in der Regel 1 oder 2, bevorzugt einen Hydroxylsulfonylrest.

5 Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup> und Alk sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl.

Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>8</sup> sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, Methoxycarbonyl,

10 Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxy-carbonyl, sec-Butoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, Mono- oder Dimethylcarbamoyl, Mono- oder Diethylcarbamoyl, Mono- oder Dipropylcarbamoyl, Mono- oder Dibutylcarbamoyl, Mono- oder Dimethylsulfamoyl, Mono- oder Diethylsulfamoyl, Mono- oder 15 Dipropylsulfamoyl und Mono- oder Dibutylsulfamoyl.

Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl oder Butyryl.

20 Reste R<sup>5</sup> und Alk sind weiterhin z.B. Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, Cyano-methyl, 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2- oder 4-Cyano-butyl, Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 2- oder 3-Carboxypropyl, 2- oder 4-Carboxybutyl, Hydroxysulfonylmethyl, Hydroxysulfonyl-25 ethyl, 2- oder 3-Hydroxysulfonylpropyl, 2- oder 4-Hydroxy-sulfonylbutyl.

Reste R<sup>5</sup> sind weiterhin z.B. Methoxycarbonylmethyl, Methoxy-carbonylethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2- oder 4-Meth-30 oxy carbonylbutyl, Ethoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2- oder 4-Ethoxycarbonylbutyl, Acetoxymethyl, Acetoxyethyl, 2- oder 3-Acetoxypropyl oder 2- oder 4-Acetoxybutyl.

35 Reste Alk sind weiterhin z.B. Mono- oder Dimethylaminomethyl, 2-Mono- oder Dimethylaminoethyl, 2- oder 3-Mono- oder Dimethyl-aminopropyl, 2- oder 4-Mono- oder Dimethylaminobutyl, Mono- oder Diethylaminomethyl, 2-Mono- oder Diethylaminoethyl, 2- oder 3-Mono- oder Diethylaminopropyl, 2- oder 4-Mono- oder Diethyl-40 aminobutyl, Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2- oder 3-Aminopropyl, 2- oder 4-Aminobutyl, 2-Methoxyethyl oder 2-Ethoxyethyl.

Reste A sind z.B. 1,2-, 1,3- und 1,4-Phenylen, 2-Hydroxy-sulfonyl-1,3-phenylen, 2-Hydroxysulfonyl-1,4-phenylen oder 45 2,5-Dihydroxysulfonyl-1,4-phenylen.

## 5

Das Brückenglied X ist mit jedem seiner Enden mit den Phenylengringen in o-, m- oder p-Position zur jeweiligen Diazogruppe verknüpft. Bevorzugt werden Polyazofarbstoffe, in denen beide Verknüpfungen in p-Position sind.

5

- Aromatische Diamine, die sich als Tetrazokomponenten eignen, sind beispielsweise 3,3'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, 2,2'-Diaminodiphenylsulfon, 2,2'-Diaminodiphenylsulfon-4,5-disulfonsäure, 10 4,4'-Diaminobenzophenon, 3,3'-Diamino-4,4'-dichlorbenzophenon, 4,4'- oder 3,3'-Diaminodiphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dichlor-diphenyl, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxy- oder -3,3'-dimethyl- oder -2,2'-dimethyl- oder -2,2'-dichlor- oder -3,3'-diethoxydiphenyl, 4,4'-Diaminodiphenyl-2,2'- oder -3,3'-disulfonsäure, 4,4'-Di-15 aminodiphenyl-2,2'- oder -3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diamino-3-ethoxy- oder -3-hydroxysulfonyldiphenyl, 4,-4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylethan, 4,4'-Diaminostilben oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4,4'-Di-20 aminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminodisulfanilamid und N-(4-Aminophenyl)-4-aminobenzolsulfonamid.

Im folgenden wurden beispielhaft Aminonaphtholsulfonsäuren als Kupplungskomponente III aufgeführt. Im einzelnen sind z.B.

- 25 1-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxy-naphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure, 1-Hydroxysulfonylmethylamino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Methylamino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Methyl-amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Hydroxysulfonylmethyl-amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure zu nennen.

35

- Kupplungskomponenten der Formel IV umfassen insbesondere Resorcin, 1,3-Phenylendiamin, 3-Aminophenol, 4-Methyl-3-amino-phenol, 2,4-Dihydroxybenzoësäure, 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure, 5-Amino-2-methylphenol, 4-Chlor-3-aminophenol und 2,4-Diamino-40 toluol.

Bevorzugt werden oligomere Azofarbstoffe, in denen X eine direkte Bindung oder ein Brückenglied der Formel -NHCO-, -NHCONH-, -NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -CH=CH-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>- und -NH- und insbesondere 45 ein Brückenglied der Formel -CH=CH-, -NH- oder -SO<sub>2</sub>NH- ist.

## 6

Ferner werden oligomere Azofarbstoffe bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxysulfonyl, Carboxyl, Sulfamoyl oder Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylsulfamoyl, insbesondere Wasserstoff oder Hydroxysulfonyl, bedeuten. Besonders bevorzugt 5 stehen R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> in Kombination mit diesen Resten für Wasserstoff.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die oligomeren Azofarbstoffe nur bivalente Reste K der Kupplungskomponenten der Formel III. Bevorzugt werden jedoch oligomere 10 Azofarbstoffe, deren bivalente Reste K sich von Kupplungskomponenten der Formel III und der Formel IV ableiten, wobei der Anteil letzterer bis zu 90 Mol-% der Summe aller Kupplungskomponenten betragen kann.

15 Bevorzugt werden oligomere Azofarbstoffe, in denen der Anteil der Kupplungskomponente IV 10 bis 75 mol-% des bivalenten Restes K beträgt, also 10 bis 75 mol-% der Komponente III durch die Komponente IV ersetzt sind.

20 Besonders bevorzugt werden oligomere Azofarbstoffe, in denen 30 bis 60 mol-% der Aminonaphtholsulfonsäuren III durch die Komponente IV ersetzt sind.

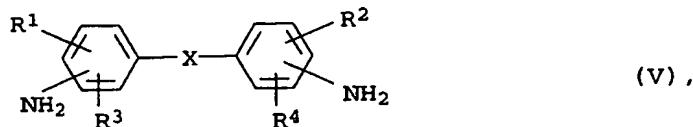
Oligomere Azofarbstoffe mit 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 25 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 3-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure und vor allem mit 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure als Kupplungskomponenten III werden generell bevorzugt.

30 Bei der Herstellung der oligomeren Azofarbstoffe kann eine einzelne Tetrazokomponente wie auch ein Gemisch verschiedener Tetrazokomponenten der Formel II verwendet werden. Ebenso werden auch oligomere Azofarbstoffe, die durch Gemisch mehrerer Kupplungskomponenten III und/oder Kupplungskomponenten IV erhalten werden, 35 von den Ansprüchen mit umfaßt. Die Verwendung eines Aminonaphtholsäuregemisches ermöglicht die gezielte Synthese schwarzer Lederfarbstoffe mit einem blauen oder roten Farbstich.

Die erfindungsgemäßen Azofarbstoffe lassen sich durch die Folge 40 eines basischen auf einen sauren Kupplungsschritt herstellen.

Im ersten sauren Kupplungsschritt wird ein zuvor diazotiertes Amin der Formel V

7

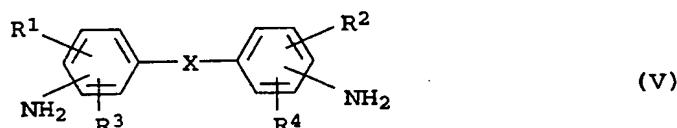


5

in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und X die obengenannte Bedeutung haben, auf die Kupplungskomponente K zur "Monomereinheit" gekuppelt, die im zweiten Schritt, je nach gewählter Stöchiometrie mit und ohne Zuge 10 weiterer Tetrazokomponente, unter basischen Bedingungen polykondensiert.

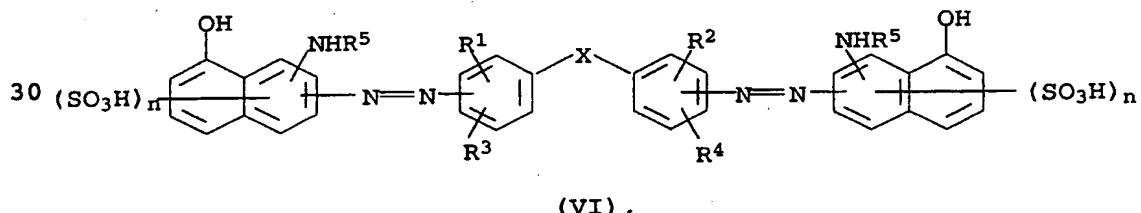
Beispielsweise sind die erfindungsgemäßen Azofarbstoffe erhältlich, indem man 1 Mol-Äquivalent eines Diamins der Formel V

15



tetrazotiert und mit 0,97 bis 1,03 Mol-Äquivalenten einer Kupplungskomponente III, wobei bis zu 90 mol-% der Komponente III durch eine Komponente IV ersetzt sein können, im sauren Medium kuppelt und anschließend im basischen Medium polykondensiert.

Nach einer anderen Verfahrensvariante setzt man 1 Moläquivalent eines tetrazotierten Diamins V mit 0,97 bis 1,03 Mol-Äquivalenten einer Kupplungskomponente der Formel VI



35

in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X und n die obengenannte Bedeutung haben, im alkalischen Medium zum Polykondensationsprodukt um, wobei bis zu 60 mol-% der Komponente VI durch eine Komponente IV ersetzt sein können. Die Kupplungskomponente VI kann dabei auf eine dem Fachmann geläufige Weise schrittweise aufgebaut werden.

In einer vorteilhaften Variante sind die oligomeren Azofarbstoffe erhältlich, indem man 1 Moläquivalent eines Diamins V tetrazotiert und mit 1,95 bis 2,05 Moläquivalenten einer Kupplungskomponente III im sauren Medium kuppelt und anschließend y Moläquivalente einer Kupplungskomponente IV zusetzt und die Mischung mit

1 + y Moläquivalenten eines zuvor tetrazotierten Diamins basisch polykondensiert, wobei y für eine Zahl von 0 bis 0,6 steht.

Besonders bevorzugt werden Verfahren, bei denen man 1 Mol  
5 tetrazotiertes Diamin V mit 0,99 - 1,01 Mol, insbesondere mit  
äquimolarer Menge, der Kupplungskomponente III oder VI zum Poly-  
kondensationsprodukt umsetzt, wobei wie oben angegeben, Teile der  
Kupplungskomponente durch die Komponente IV ersetzt sein können.

10 Die Zugabe der Kupplungskomponente kann portionsweise erfolgen.  
Die Tetrazotierung der Diamine erfolgt auf an sich bekannte  
Weise, z.B. mit Natriumnitrit unter sauren Bedingungen für ge-  
wöhnlich bei Temperaturen von -5°C bis 25°C. Das Nitrit wird in  
der Regel im Überschuß eingesetzt und der Nitritüberschuß nach  
15 der Tetrazotierung beispielsweise mit Amidosulfonsäure zerstört.

Für die Kupplungsschritte arbeitet man zweckmäßig in wäßrigem  
Medium. Die Temperatur beträgt bei beiden Schritten in der Regel  
von -5 bis 25°C.

20 Im sauren Kupplungsschritt liegt der pH-Wert im Bereich von  
0 bis 4, bevorzugt ist ein pH-Wert < 2. Die Kupplungsdauer  
beträgt mindestens 15 Minuten, wobei eine Dauer von 15 Stunden  
normal nicht überschritten wird. In der Regel ist sie nach 2 bis  
25 3 Stunden beendet.

Man führt die basische Kupplung bis zum vollständigen Umsatz  
durch. Durch die Abnahme der Tetrazokomponente lässt sich das  
Reaktionsende leicht ermitteln. Üblicherweise ist der Endpunkt  
30 nach ca. 15 Minuten bis 2 Stunden nach letzter Zugabe erreicht.

Längere Nachrührzeiten sind möglich, haben aber in der Regel  
keinen Einfluß auf den Polymerisationsgrad. Aus Sicherheits-  
gründen empfiehlt es sich, die Reaktionsmischung nach erfolgter  
35 Kupplung kurz auf Temperaturen um 50°C aufzuheizen, um letzte  
Spuren Diazokomponente zu zerstören.

Der basische Kupplungsschritt wird bei einem pH-Wert oberhalb 7,  
bevorzugt in einem Bereich von 7,5 bis 13 durchgeführt. Die  
40 Einstellung der gewünschten pH-Werte in Richtung höherer Werte,  
sowie gegebenenfalls das Konstanthalten während der Kupplung  
erfolgt wie allgemein bekannt durch Zugabe von Ammonium- oder  
Alkalimetallbasen, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxyd, -carbonat  
oder -acetat.

Im Polykondensationsschritt stellt man sich den Kettenabbruch z.B. durch weitere Kupplung auf eine Kupplungskomponente vor, die kein reaktionsfähiges Ende mehr besitzt, oder durch Zersetzung von Diazoniumsalz. Die Abbruchreaktion kann jedoch auch gezielt 5 durch Zugabe einer monofunktionellen Diazokomponente oder einer nur einfach kuppelnden Kupplungskomponente beeinflußt werden. Ihre Wirkungsweise ist der eines "Reglers" vergleichbar und führt zu einer Herabsetzung des Polykondensationsgrades.

- 10 Monofunktionelle Kupplungskomponenten sind nur einfach zur Kupplung befähigt und sind z.B. Phenol, o- oder m-Toluidin, o- oder m-Anisidin, Kresidin, 2,5-Dimethylanilin, 2,5-Dimethoxyanilin, m-Aminoacetanilid, 3-Amino-4-methoxyacetanilid, 3-Amino-4-methylacetanilid, m-Aminophenylharnstoff, N-Methylanilin, N-Methyl-m-toluidin, N-Ethylanilin, N-Ethyl-m-toluidin, Phenol, Methylphenol und Hydroxybenzoësäure.

Man setzt sie nach erfolgter saurer Kupplung dem Reaktionsgemisch in der Regel in einer k-molaren Menge, bezogen auf 1 Mol Ausgangsdiamin ein, wobei k eine Zahl 0,001 bis 0,05 ist und der 20 Anteil der Kupplungskomponente um 0,5 k verringert ist.

Verwendet man im anderen Fall eine monofunktionelle Diazokomponente als Molekulargewichtsregler, so werden 0,5 k Mol 25 des Diamins durch ein k Mol eines Monoamins ersetzt bezogen auf 1 Mol Kupplungskomponente.

Geeignete Monoamine aus der Anilinreihe sind z.B. Anilin und substituierte Aniline wie 2-Methoxyanilin, 2-Methylanilin, 30 4-Chlor-2-aminoanisol, 2,5-Dimethoxyanilin, 2,5-Dimethylanilin, 2,4-Dimethylanilin, 2,5-Diethoxyanilin, 2-Chloranilin, 3-Chloranilin, 4-Chloranilin, 2,5-Dichloranilin, 4-Chlor-2-nitroanilin, 4-Chlor-2-methylanilin, 3-Chlor-2-methylanilin, 4-Chlor-2-aminotoluol, 2-Phenylsulfonylanilin, 4-Methylsulfonylanilin, 35 2,4-Dichloranilin-5-carbonsäure, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoësäure, 3-Chloranilin-6-carbonsäure, Anilin-2- oder -3- oder -4-sulfosäure, Anilin-2,5-disulfonsäure, Anilin-2,4-disulfonsäure, Anilin-3,5-disulfonsäure, 2-Aminotoluol-4-sulfosäure, 2-Aminoanisol-4-sulfosäure, 2-Aminoanisol-5-sulfosäure, 2-Ethoxyanilin-5-sulfosäure, 2-Ethoxyanilin-4-sulfosäure, 2,5-Dimethoxyanilin-4-sulfosäure, 2,4-Dimethoxyanilin-5-sulfosäure, 2-Methoxy-5-methylanilin-4-sulfosäure, 4-Aminoanisol-3-sulfosäure, 4-Aminotoluol-3-sulfosäure, 2-Aminotoluol-5-sulfosäure, 2-Chloranilinsulfosäure, 2-Chloranilin-5-sulfosäure, 2-Bromanilin-4-sulfosäure, 2,6-Dichloranilin-4-sulfosäure, 2,6-Dimethylanilin-3- oder -4-sulfosäure, 3-Acetylaminoanilin-6-

10

sulfonsäure, 4-Acetylaminoanilin-2-sulfonsäure, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure und 2-Aminophenol-5-sulfonsäure.

Der Polykondensationsgrad der erfindungsgemäßen Azofarbstoffe 5 ist abhängig von Synthesebedingungen, den Einsatzstoffen und ihrer Stöchiometrie. Es ist jedoch anzunehmen, daß der Polykondensationsgrad aufgrund von Abbruchreaktionen 100 nicht übersteigt.

10 Besonders bevorzugt werden oligomere Azofarbstoffe, deren mittlerer Polykondensationsgrad größer 3 ist.

Die durch die oben beschriebenen Verfahren erhältlichen Azofarbstoffe sind Mischungen mit einem gemittelten Polykondensationsgrad. Ihre Auftrennung ist möglich, jedoch nicht notwendig. Vorteilhaft werden die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Farbstoffgemische ohne weitere Auftrennung verwendet.

Die erfindungsgemäßen oligomeren Azofarbstoffe sind bei pH-Werten 20 oberhalb 8 gut wasserlöslich.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich in vorteilhafter Weise zum Färben von natürlichen oder synthetischen Substraten, beispielsweise von Baumwolle, Wolle, Polyamid und insbesondere 25 Leder. Ferner sind sie als Papierfarbstoffe für Massefärbung und Aufzeichnungsflüssigkeiten wie Tinten, insbesondere für den Inkjet, geeignet.

Man erhält Färbungen mit guten Naß- und Schweißechtheiten.  
30 Die neuen Farbstoffe können sowohl alleine wie auch in Mischung miteinander oder auch in Mischung mit anderen Farbstoffen zur Anwendung gelangen.

35 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

#### Beispiel 1

- a) 25 mMol 4,4'-Diamino(diphenylamin)-2-sulfonsäure wurden in  
40 50 ml Wasser und 25 ml Salzsäure (5 molar) eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 50 g Eis und 15,5 ml einer Natriumnitritlösung (23 gew.-%ig, 3,33 molar) zugegeben und eine Stunde bei 0-5 C gerührt. Der Nitrit Überschuß wurde mit Amidosulfonsäure entfernt und mit Natriumhydrogencarbonat ein  
45 pH-Wert von 2 eingestellt, wodurch die Lösung der Tetrazo-komponente erhalten wurde.

## 11

- b) Man löste eine Mischung aus 6,25 mMol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und 18,75 mMol Resorcin (Kupplungskomponente IV) bei pH 6-7 in 100 ml Wasser und tropfte diese in die eiskalte Lösung der Diazoniumkomponente von pH 2. Es wurde 2,5 Stunden bei pH 1-3 und 5-10°C nachgerührt. Der pH-Wert wurde dann langsam mit 50 gew.-%iger Natronlauge auf 8-9 angehoben, und es wurden weitere zwölf Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden auf 50°C erwärmt, der pH-Wert mit 37 gew.-%iger Salzsäure auf 1,5 abgesenkt und der ausgefallene Feststoff isoliert.

Analog Beispiel 1 wurden mit den in Tabelle 1 aufgeführten Diaminen ( $x$  mMol), 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure ( $y$  mMol) und Kupplungskomponente IV ( $z$  mMol) Farbstoffe erhalten. Sie färben Leder mit guten Echtheiten. Es wurde die Farbe auf Rein-chromleder angegeben.

Tabelle 1

	Bsp.	Diamin	Kupplungskomp. IV	x	y	z	Farbe
20	1.1	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	Resorcin	25	6,25	18,75	rot-stichig schwarz
25	1.2	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	Resorcin	25	12,5	12,5	schwarz
30	1.3	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	Resorcin	25	18,75	6,25	blau-stichig schwarz
35	1.4	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	1,3-Phenylen-diamin	25	6,25	18,75	blau-stichig schwarz
40	1.5	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	1,3-Phenylen-diamin	25	12,5	12,5	schwarz
45	1.6	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	1,3-Phenylen-diamin	25	18,75	6,25	blau-stichig schwarz
	1.7	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	3-Amino-phenol	25	6,25	18,75	blau
	1.8	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	3-Amino-phenol	25	12,5	12,5	blau-stichig schwarz
	1.9	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	3-Amino-phenol	25	18,75	6,25	blau
	1.10	4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure	Resorcin	50	25	25	rot-stichig schwarz

## Beispiel 2

0,025 mol 4,4'-Diamino(diphenylamin)-2-sulfonsäure analog Beispiel 1a) tetrazotiert. Man löste 0,00625 mol 1-Amino-8-5 naphthol-3,6-disulfonsäure (KK1) bei pH 6-7 in 50 ml Wasser und tropfte diese Lösung in die eiskalte Lösung der Diazoniumkomponente von pH 2. Man rührte bei einem pH-Wert von 1-2 und 0-5°C zwei Stunden nach. Anschließend wurden 0,01875 mol Resorcin (Kupplungskomponente IV) zugegeben und weitere 0,25 Stunden 10 gerührt. Der pH-Wert wurde mit 50 gew.-%iger Natronlauge auf 8-11 eingestellt. Die Reaktionsmischung wurde zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden auf 50°C erwärmt, der pH-Wert mit 37 gew.-%iger Salzsäure auf 1,5 abgesenkt und der ausgefallene Feststoff isoliert.

15

Analog Beispiel 2 wurden Farbstoffe mit den in Tabelle 2 angegebenen Diaminen (25 mMol), 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (x mMol) und Kupplungskomponente IV (y mMol) hergestellt.

20 Tabelle 2

Bsp.	Diamin	Kupplungs-komp. IV	x	y	Farbe
2.1	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	1,3-Phenylen-diamin	6,25	18,75	rotstichig schwarz
2.2	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	1,3-Phenylen-diamin	12,5	12,5	schwarz
2.3	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	1,3-Phenylen-diamin	18,75	6,25	blau
2.4	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	3-Amino-phenol	6,25	18,75	rotstichig grau
2.5	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	3-Amino-phenol	12,5	12,5	rotstichig grau
2.6	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	3-Amino-phenol	18,75	6,25	blau
2.7	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	Resorcin	6,25	18,75	rotstichig grau
2.8	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	Resorcin	12,5	12,5	rotstichig grau
2.9	4,4'-Diamino(di-phenylamin)-2-sulfonsäure	Resorcin	18,75	6,25	blau

## 13

Bsp.	Diamin	Kupplungs-komp. IV	x	y	Farbe
5 2.10	4-Amino-N- -(4-aminophenyl)- benzolsulfonamid	Resorcin	6,25	18,75	beige
	4-Amino-N- -(4-aminophenyl)- benzolsulfonamid	Resorcin	12,5	12,5	olivbraun
10 2.12	4-Amino-N- -(4-aminophenyl)- benzolsulfonamid	Resorcin	18,75	6,25	blau
	4-Amino-N- -(4-aminophenyl)- benzolsulfonamid	3-Amino-phenol	6,25	18,75	beige
15 2.14	4-Amino-N- -(4-aminophenyl)- benzolsulfonamid	3-Amino-phenol	12,5	12,5	olivebraun
	4-Amino-N- -(4-aminophenyl)- benzolsulfonamid	3-Amino-phenol	18,75	6,25	blau
20 2.16	4,4'-Diamino(di- phenylamin)-2- -sulfonsäure	1,3-Phenylen- diamin	6,25	18,75	beige
	4,4'-Diamino(di- phenylamin)-2- -sulfonsäure	1,3-Phenylen- diamin	12,5	12,5	braun
25 2.18	4,4'-Diamino(di- phenylamin)-2- -sulfonsäure	1,3-Phenylen- diamin	18,75	6,25	braun

## Beispiel 3

- 30 a) 13,96 g (0,05 mol) 5-Amino-2-[(4-aminophenyl)amino]-benzolsulfonsäure wurden in 100 ml Wasser und 50 ml 5 N Salzsäure 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gab 100 g Eis hinzu und versetzte dann mit 31 ml einer 3,3 molaren Natriumnitritlösung. Man ließ 45 min nachröhren, entfernte den Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure und stellte dann mit Natriumcarbonat einen pH-Wert von 2 ein.
- 35 b) Zu dieser Suspension tropfte man innerhalb von 30 min eine Lösung von 15,49 g (0,0485 mol) 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in 200 ml Wasser, welche durch Einstellen des pH-Wertes mit 50 gew.-%iger Natronlauge auf pH 6-7 hergestellt worden war. Man ließ 2 h nachröhren und stellte dann mit 20 Gew.-%iger Natronlauge auf pH 10-12. Nach einer weiteren Nachrührzeit von 15 h wurde mit konzentrierter Salzsäure auf pH 2 gestellt und mit Kaliumchlorid ausgesalzen. Der entstandene polymere Farbstoff wurde isoliert und getrocknet. Man erhielt 29,5 g (95 % d.Th.) eines schwarzen

## 14

Pulvers, mit dem Leder in grauschwarzen Farbtönen gefärbt werden konnte. Die Färbungen wiesen hohe Naßechtheiten auf.

Analog wurden mit den in Tabelle 3 aufgeführten Diaminen und  
5 Kupplungskomponenten polymere Farbstoffe mit guten Naßechtheiten hergestellt.

Tabelle 3

Bsp.	Diamin	Kupplungskomponente	Farbe
10	3.1 50 mMol 4-Amino-N-(4-amino-phenyl)-benzolsulfonamid	48,5 mMol 1-Amino-8-hydroxy-3,6-naphthal-indisulfonsäure	dunkel-violett
	3.2 50 mMol 4,4'-Diaminostilben	48,5 mMol 1-Amino-8-hydroxy-3,6-naphthal-indisulfonsäure	marine-blau
15	3.3 50 mMol 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure	48,5 mMol 1-Amino-8-hydroxy-3,6-naphthal-indisulfonsäure	blau
	3.4 50 mMol 5-Amino-2-[(4-aminophenyl)-amino]-benzolsulfonsäure	48,5 mMol 1-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure	grünst. grau
20	3.5 50 mMol 4-Amino-N-(4-amino-phenyl)-benzolsulfonamid	48,5 mMol 1-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure	blaust. grau
	3.6 50 mMol 4,4'-Diaminostilben	48,5 mMol 1-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure	beige
25	3.7 50 mMol 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure	48,5 mMol 1-Amino-8-naphthol-4-sulfonsäure	grünst. grau
	3.8 50 mMol 5-Amino-2-[(4-aminophenyl)-amino]-benzolsulfonsäure	48,5 mMol 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	blaust. grau
30	3.9 50 mMol 4-Amino-N-(4-amino-phenyl)-benzolsulfonamid	48,5 mMol 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	marine-blau
	3.11 50 mMol 4,4'-Diaminostilben	48,5 mMol 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	schwarz
35	3.11 50 mMol 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure	48,5 mMol 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	schwarz
	3.12 25 mMol Bis(4-aminobenzol-sulfonsäure)imid	25 mMol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	marine-blau
40	3.13 25 mMol Bis(4-aminobenzol-sulfonsäure)imid	25 mMol 1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	violett

## Beispiel 4

- a) 9,26 g (0,025 mol) 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure  
45 (Diamin 1) wurden in einer Mischung aus 75 ml Wasser und 2,75 ml 50 Gew.-%iger Natronlauge gelöst und mit 15,5 ml einer 3,3 molaren Natriumnitritlösung versetzt. Diese Lösung

## 15

ließ man in eine Mischung aus 20 ml konzentrierter Salzsäure und 100 g Eis einlaufen. Man ließ 3 h bei 0-5°C nachröhren und entfernte dann den Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure. Die auf diese Weise tetrazotierte 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure wurde mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 2 gestellt.

- 5
- b) Man bereitete eine Lösung von 15,97 g (0,05 mol) 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (Kupplungskomponente III) in 10 200 ml Wasser, indem man mit 50 gew.-%iger Natronlauge einen pH-Wert von 6-7 einstellte. Diese Lösung ließ man zu der unter a) beschriebenen Tetrazoniumlösung innerhalb von 30 min bei 15-10°C zutropfen. Dabei stieg der pH-Wert auf 2,8. Man ließ 2 h bei 10°C und 15 h bei Raumtemperatur nachröhren. 15 Zu dieser Lösung wurden 0,914 g (0,0083 mol) festes Resorcin (Kupplungskomponente IV) gegeben und dieses 15 min verrührt.
- c) Es wurden 8,76 g (0,033 mol) 4-Amino-N-(4-aminophenyl)-20 benzolsulfonamid (Diamin 2) in 67 ml Wasser und 33,3 ml 5N Salzsäure vorgelegt. Es wurden 67 g Eis und 20,7 ml einer 3,3 molaren Natriumnitritlösung hinzugegeben. Man ließ 1 h bei 0-5°C nachröhren und entfernte dann den Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure. Die so hergestellte Diazoniumlösung wurde bei 5-10°C zu der unter b) erhaltenen Mischung gegeben. 25 Man stellte mit 50 gew.-%iger Natronlauge auf pH 9,5-10 und ließ 2 h bei 5-10°C, dann 15 h bei Raumtemperatur nachröhren. Man erwärme die entstandene Suspension auf 50°C, ließ 90 min bei dieser Temperatur nachröhren, filtrierte dann den Farbstoff ab und trocknete diesen. Man erhielt 37,6 g (96 % d.Th.) eines braunschwarzen Pulvers, mit welchem Chromrindleder schwarz gefärbt werden konnte.

Analog Beispiel 4 wurden mit den in Tabelle 4 aufgeführten Diaminen 1 (25 mMol), Diaminen 2 (y mMol), Kupplungskomponenten III 35 (50 mMol) und Kupplungskomponenten IV (x mMol) Farbstoffe hergestellt, die Leder in rot- bzw. blau/violettstichigen schwarzen Farbton färben und sich durch gute Naßechtheiten auszeichnen.

40

45

Tabelle 4

Bsp.	Diamin 1	Kupplungs-Komponente III	Kupplungs-Komponente IV	x mmol	Diamin 2	y mmol	Farbe
4.1	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	Resorcin	16,66	4-Amino-N-(4-amino-1-aminophenyl)-8-naphthol-3,6-di-sulfonsäure	41,6	violett
4.2	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	Resorcin	25	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	50	grau
4.3	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	3-Amino-phenol	8,3	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	33,3	blaust.-dunkel-grau
4.4	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	3-Amino-phenol	16,66	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	41,6	blaust.-schwarz
4.5	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	3-Amino-phenol	25	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	50	grünst.-grau
4.6	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	1,3-Di-aminobenzol	8,3	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	33,3	blaust.-schwarz
4.7	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	1,3-Di-aminobenzol	16,66	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	41,6	grünst.-grau
4.8	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	1,3-Di-aminobenzol	25	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	50	grünst.-grau
4.9	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	Resorcin	16,6	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	41,6	oliv
4.10	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-di-sulfonsäure	3-Amino-phenol	16,6	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	41,6	grün
4.11	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-di-sulfonsäure	Resorcin	16,6	4,4'-Di-amino(diphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	marine-blau
4.12	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-di-sulfonsäure	3-Amino-phenol	16,6	4,4'-Di-amino(diphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blau

Bsp.	Diamin 1	Kupplungs- komponente III	Kupplungs- komponente IV	x mMol	Diamin 2 mMol	y mMol	Farbe
4.13	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	Resorcin	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blau
4.14	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	3-Amino-phenol	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	violett
4.15	4,4'-Diamino(diphenyl-amin)-2-sulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	Resorcin	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blau
4.16	4,4'-Diamino(diphenyl-amin)-2-sulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	3-Amino-phenol	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blau
4.17	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	1,3-Phenylendiamin	16,6	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	41,6	violett
4.18	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	1,3-Phenylendiamin	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	dunkelgrün
4.19	4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	1,3-Phenylendiamin	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blaust.-grau
4.20	4,4'-Diamino(diphenyl-amin)-2-sulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	1,3-Phenylendiamin	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blau
4.21	4,4'-Diamino(diphenyl-amin)-2-sulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	3-Amino-phenol	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blau
4.22	4,4'-Diamino(diphenyl-amin)-2-sulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	1,3-Phenylendiamin	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blau
4.23	4,4'-Diamino(diphenyl-amin)-2-sulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blau
4.24	4,4'-Diaminostilben	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	Resorcin	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blau
4.25	4,4'-Diaminostilben	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	3-Amino-phenol	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blau
4.26	4,4'-Diaminostilben	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	1,3-Phenylendiamin	16,6	4,4'-Di-aminodiphenyl-amin)-2-sulfonsäure	41,6	blau

## Beispiel 5

- a) 9,26 g (0,025 mol) 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure  
5 (Diamin 1) wurden in einer Mischung aus 75 ml Wasser und  
2,75 ml 50 Gew.-%iger Natronlauge gelöst und mit 15,5 ml  
einer 3,3 molaren Natriumnitritlösung versetzt. Diese Lösung  
ließ man in eine Mischung aus 20 ml konzentrierter Salzsäure  
und 100 g Eis einlaufen. Man ließ 3 h bei 0-5°C nachröhren  
10 und entfernte dann den Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure.  
Die auf diese Weise diazotierte 4,4'-Diaminostilben-2,2'-  
disulfonsäure wurde mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 2  
gestellt.
- 15 b) Man bereitete eine Lösung von 15,97 g (0,05 mol) 1-Amino-8-  
naphthol-3,6-disulfonsäure (KK) in 200 ml Wasser, indem man  
mit 50 gew.-%iger Natronlauge einen pH-Wert von 6-7 ein-  
stellte. Diese Lösung ließ man zu der unter a) beschriebenen  
Diazoniumlösung innerhalb von 30 min bei 15-10°C zutropfen.  
20 Dabei stieg der pH-Wert auf 2,8. Man ließ 2 h bei 10°C und  
15 h bei Raumtemperatur nachröhren. Zu dieser Reaktions-  
mischung wurde eine Lösung von 9,26 g (0,025 mol) gemäß a)  
tetrazotierten 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure (Diamin  
25 2) innerhalb von 60 min bei 0-5°C zugetropft. Dabei wurde mit  
50 gew.-%iger Natronlauge der pH-Wert bei 8,5 gehalten. Man  
rührte 2 h bei 5-10°C und anschließend 15 h bei Raumtempera-  
tur. Man erwärme die entstandene Suspension auf 50°C, ließ  
90 min bei dieser Temperatur nachröhren, filtrierte dann den  
30 Farbstoff ab und trocknete diesen. Man erhielt 33,4 g (94 %  
d.Th.) eines braunschwarzen Pulvers, das Chromrindleder in  
einem blaustichigen Schwarzfarbton mit guten Naßechtheiten  
färbte.

Analog Beispiel 5 wurden mit den in Tabelle 5 aufgeführten  
35 Diaminen 1 (25 mMol), Diaminen 2 (25 mMol) und Kupplungskompo-  
nenten (50 mMol) Farbstoffe hergestellt, die Leder in rot- bzw.  
blau/violettstichigen schwarzen Farbton färben und sich durch  
gute Naß- und Lichtechnheiten auszeichnen.

Tabelle 5

Bsp.	Diamin 1	KK	DK 2	Farbe
5.1	4,4' -Diaminostilben-2,2' -disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	4,4' -Diaminostilben-2,2' -disulfonsäure	blau
5.2	4,4' -Diaminostilben-2,2' -disulfonsäure	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	4,4' -Diaminostilben-2,2' -disulfonsäure	violett
5.3	4,4' -Diaminostilben-2,2' -disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	dunkelblau
5.4	4,4' -Diaminostilben-2,2' -disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	blau
5.6	4,4' -Diaminostilben-2,2' -disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	5-Amino-2-[ (4-aminophenyl) -amino] -benzolsulfonsäure	violettst. schwarz
5.7	4,4' -Diaminostilben-2,2' -disulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	5-Amino-2-[ (4-aminophenyl) -amino] -benzolsulfonsäure	blaustichig grau
5.8	4,4' -Diaminostilben	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	4,4' -Diaminostilben-2,2' -disulfonsäure	blau
5.9	4,4' -Diaminostilben	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	4,4' -Diaminostilben-2,2' -disulfonsäure	blaustichig schwarz
5.10	4,4' -Diaminostilben	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	4,4' -Diaminostilben-2,2' -disulfonsäure	rotstichig violett
5.11	4,4' -Diaminostilben	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	blau
5.12	4,4' -Diaminostilben	1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	4-Amino-N-(4-aminophenyl)-benzolsulfonamid	blau
5.13	4,4' -Diaminostilben	1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	5-Amino-2-[ (4-aminophenyl) -amino] -benzolsulfonsäure	blau

Bsp.	Diamin 1	KK	DK 2	Farbe
5.14	4, 4' -Diaminostilben	1-Amino-8-naphthol-4, 6-disulfonsäure	5-Amino-2-[ (4-aminophenyl) -amino] -benzolsulfonsäure	blau
5.15	5-Amino-2- [ (4-aminophenyl) -amino] -benzolsulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3, 6-disulfonsäure	4, 4' -Diaminostilben-2, 2' -disulfonsäure	blaustichig grau
5.16	5-Amino-2- [ (4-aminophenyl) -amino] -benzolsulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-4, 6-disulfonsäure	4, 4' -Diaminostilben-2, 2' -disulfonsäure	blau
5.17	5-Amino-2- [ (4-aminophenyl) -amino] -benzolsulfonsäure	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	4, 4' -Diaminostilben-2, 2' -disulfonsäure	violett
5.18	5-Amino-2- [ (4-aminophenyl) -amino] -benzolsulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-3, 6-disulfonsäure	5-Amino-2-[ (4-aminophenyl) -amino] -benzolsulfonsäure	blaustichig schwarz
5.19	5-Amino-2- [ (4-aminophenyl) -amino] -benzolsulfonsäure	1-Amino-8-naphthol-4, 6-disulfonsäure	5-Amino-2-[ (4-aminophenyl) -amino] -benzolsulfonsäure	blaustichig schwarz
5.20	4-Amino-N- (4-aminophenyl) -benzolsulfonamid	6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure	4, 4' -Diaminostilben-2, 2' -disulfonsäure	rot

**Beispiel 6**

Man löste eine Mischung aus 0,0375 mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (Kupplungskomponente KK 1) und 0,0125 mol 3-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure (Kupplungskomponente KK 2) durch Zugabe von Natronlauge bei pH=6-7 in 100 ml Wasser. Die so hergestellte Lösung wurde zur Tetrazoniumlösung von zuvor analog Beispiel 1a) tetrazotierter 0,025 mol 4,4'-Diamino(diphenylamin)-2-sulfonsäure (Diamin 1) getropft, wobei der pH-Wert bei 1-2 gehalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei 5-10°C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Mischung tropfte man eine Lösung von 0,025 mol 4,4'-Diaminobenzolsulfonsäureanilid (Diamin 2), die nach einem im Prinzip bekannten Verfahren diazotiert wurden, bei 5-10°C zu. Der pH-Wert wurde mit Natronlauge langsam auf 10-11 angehoben. Man rührte 2 h bei 5-10°C und 12 h bei Raumtemperatur nach, erhitzt zwei Stunden auf 50°C, stellt den pH-Wert mit 37 gew.-%iger Salzsäure auf 1-2 ein und isoliert den ausgefallenen Feststoff.

20

Analog Beispiel 6 wurden mit den in Tabelle 6 angegebenen Komponenten oligomere Farbstoffe hergestellt.

25

30

35

40

45

Tabelle 6

Bsp.	Diamin 1	KK1	KK2	Diamin 2	Farbe
6.1	25 mMol 4,4'-Diamino(diphenyl- amin)-2-sulfonsäure	37,5 mMol 1-Amino-8-naphthol- 3,6-disulfonsäure	12,5 mMol 3-Amino-8-naphthol- 6-sulfonsäure	25 mMol 4-Amino-N- (4-aminophenyl)- benzolsulfonamid	violett
6.2	25 mMol 4,4'-Diamino(diphenyl- amin)-2-sulfonsäure	25 mMol 1-Amino-8-naphthol- 3,6-disulfonsäure	25 mMol 3-Amino-8-naphthol- 6-sulfonsäure	25 mMol 4-Amino-N- (4-aminophenyl)- benzolsulfonamid	violett
6.3	25 mMol 4,4'-Diamino(diphenyl- amin)-2-sulfonsäure	12,5 mMol 1-Amino-8-naphthol- 3,6-disulfonsäure	37,5 mMol 3-Amino-8-naphthol- 6-sulfonsäure	25 mMol 4-Amino-N- (4-aminophenyl)- benzolsulfonamid	violett

Beispiel 7 (Polykondensation mit Kupplungskomponente als Molekulargewichtsregler)

5 0,050 mol 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure wurden analog 1a) diazotiert und der pH-Wert mit Natriumhydrogencarbonat auf 2 eingestellt. In diese eiskalte Mischung wurden 0,0485 mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure bei pH 7 in 200 ml Wasser gelöst zulaufen gelassen. Man rührte 3 h bei pH 2-3, bevor man  
10 0,00243 mol Phenol zugibt. Der pH-Wert wurde dann mit Natronlauge 50 gew.-%ig auf 12,5 angehoben. Es wurde 12 h nachgerührt, eine Stunde auf 50°C aufgeheizt, mit 2N Salzsäure auf pH 1,5 eingestellt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert.

15 Beispiel 8 (Polykondensation mit Diazokomponente als Molekulargewichtsregler)

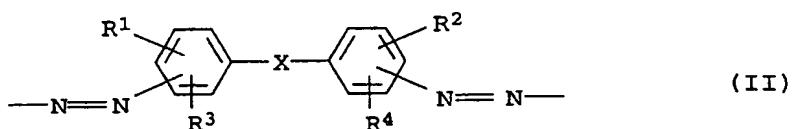
0,0475 mol 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure wurden analog 1a) diazotiert. Ebenso wurden 0,005 mol Anilin diazotiert und  
20 mit der vorherigen Bis-diazokomponente vereinigt. Man hob den pH-Wert der eiskalten Lösung mit Natriumhydrogencarbonat auf 2 an und lässt 0,0485 mol 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure, die bei pH 7 in Wasser gelöst wurde, langsam zutropfen. Erst wurde 2,5 h bei pH 3 und 5-10°C dann 12 h bei pH 12-12,5 und Raumtemperatur  
25 nachgerührt. Der Ansatz wurde zwei Stunden auf 50°C erhitzt. Der pH-Wert wurde mit Salzsäure 37 % auf 1,5 gesenkt, festes Kaliumchlorid zugegeben und der ausgefallene Feststoff isoliert.

## Patentansprüche

1. Oligomere Azofarbstoffe mit einem alternierenden Aufbau aus  
 5 Tetrazokomponenten und Kupplungskomponenten, enthaltend im  
 Molekül mindestens 3 Einheiten der Struktur I



10 in der D für eine Tetrazokomponente der Formel II



15

steht, in welcher

20 X eine direkte Bindung, Sauerstoff, Schwefel  
 oder ein Brückenglied der Formel, -NHCO-,  
 -NHCONH-, -CO-, -NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-,  
 -SO<sub>2</sub>-NH-A-NH-SO<sub>2</sub>-, -NAlk-CO-, -NAlk-CO-NAlk-,  
 -NAlk-CO-NH-, -NAlk-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NAlk-SO<sub>2</sub>-,  
 -SO<sub>2</sub>-NAlk-A-NAlk-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-NAlk-A-NH-SO<sub>2</sub>-,  
 25 -CH=CH-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>- oder -NH-

30 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyl, Cyano, Carboxyl,  
 Hydroxysulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl, Hydroxy,  
 Carbamoyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylcarbamoyl,  
 Sulfamoyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylsulfamoyl,  
 Fluor, Chlor, Brom, Nitro oder Trifluormethyl

35 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy-  
 sulfonyl oder Carboxyl,

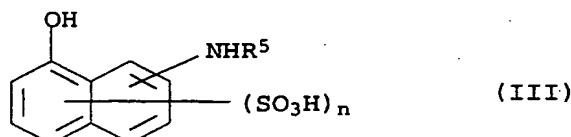
40 Alk C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls mit Hydroxy, Cyano,  
 Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylamino, Amino, Carboxyl  
 oder Hydroxysulfonyl substituiert ist und gegebe-  
 nenfalls durch 1 Sauerstoffatom unterbrochen ist  
 und

45 A Phenyl, das mit Hydroxysulfonyl substituiert  
 sein kann, bedeuten und

25

in der K einen bivalenten Rest einer Kupplungskomponente der Formel III

5



10 bezeichnet, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

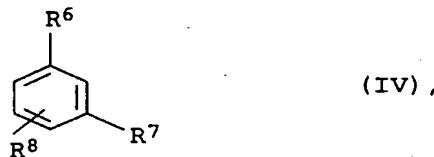
R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, das durch Hydroxy, Cyano, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Acetoxy substituiert sein kann,

15

n 1 oder 2,

20 wobei bis zu 90 mol-% der Komponente III durch eine Kupplungskomponente der Formel IV

25



in der

30 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Hydroxy, Amino, Morpholino oder einen Rest NHAlk oder N(Alk)<sub>2</sub> und

R<sup>8</sup> Wasserstoff, Carboxyl, Hydroxysulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl, Carbamoyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylcarbamoyl, Sulfamoyl, Mono- oder Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylsulfamoyl oder einen Rest -NHAlk oder -N(Alk)<sub>2</sub> bedeuten,

35

ersetzt sein können.

40

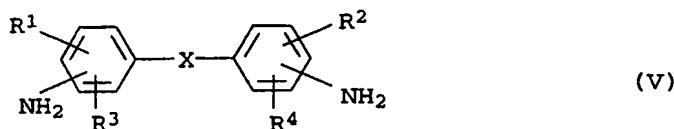
2. Oligomere Azofarbstoffe nach Anspruch 1, in denen 10 bis 75 mol-% der Kupplungskomponente III durch eine Kupplungskomponente IV ersetzt sind.

45

## 26

3. Verfahren zur Herstellung oligomerer Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol-Äquivalent eines Diamins der Formel V

5

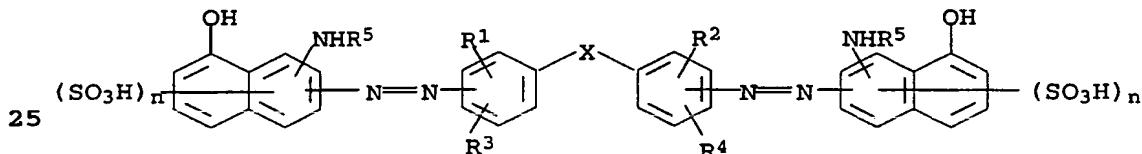


- 10 tetrazotiert und mit 0,97 bis 1,03 Mol-Äquivalenten einer Kupplungskomponente III, wobei bis zu 90 mol-% der Komponente III durch eine Komponente IV ersetzt sein können, im sauren Medium kuppelt und anschließend im basischen Medium polykondensiert.

15

4. Verfahren zur Herstellung oligomerer Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol-Äquivalent eines tetrazotierten Diamins V mit 0,97 bis 1,03 Mol-Äquivalenten einer Kupplungskomponente der Formel VI

20



(VI),

- 30 in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X und n die obengenannte Bedeutung haben, im basischen Medium zum Polykondensationsprodukt umsetzt, wobei bis zu 60 mol-% der Komponente VI durch eine Komponente IV ersetzt sein können.

- 35 5. Verfahren zur Herstellung oligomerer Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol-Äquivalent eines Diamins V tetrazotiert und mit 1,95 bis 2,05 Moläquivalenten einer Kupplungskomponente III im sauren Medium kuppelt und anschließend y Moläquivalente einer  
40 Kupplungskomponente IV zusetzt und die Mischung mit 1 + y Moläquivalenten eines zuvor tetrazotierten Diamins basisch polykondensiert, wobei y für eine Zahl von 0 bis 0,6 steht.

45

27

6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reaktionsmischung nach der sauren Kupplung  $k$  Mol einer einfach kuppelnden Kupplungskomponente bezogen auf 1 Mol Ausgangsdiamin zusetzt und  $k$  eine Zahl 0,001 bis 0,05 ist, wobei der Anteil an Kupplungskomponente III um 0,5  $k$  Mol verringert ist.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reaktionsmischung  $k$  Mol einer Diazokomponente bezogen auf 1 Mol Kupplungskomponente zusetzt und  $k$  eine Zahl 0,001 bis 0,05 ist, wobei der Anteil an Diamin um 0,5  $k$  Mol verringert ist.
8. Oligomere Azofarbstoffe, erhältlich gemäß den Verfahren der Ansprüche 3 bis 7.
9. Verwendung der oligomeren Azofarbstoffe gemäß Anspruch 1 zum Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Substraten.

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 98/01325

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C09B35/64 C09B69/10 C09B67/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 785 084 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 23 October 1955 see page 5, line 40 - line 55; claims ---	1-9
A	FR 2 360 635 A (SANDOZ SA) 3 March 1978 see claims & DE 27 33 107 A cited in the application ---	1-9
A	DE 41 24 437 A (CIBA GEIGY AG) 30 January 1992 cited in the application see claims ---	1-9
A	GB 533 060 A (J.R. GEIGY AG.) 5 February 1941 see claims; examples -----	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 1998

Date of mailing of the international search report

06/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ginoux, C

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 98/01325

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 785084	A	NONE		
FR 2360635	A	03-03-1978	CH 619477 A DE 2733107 A GB 1567667 A JP 53017639 A US 4141889 A	30-09-1980 09-02-1978 21-05-1980 17-02-1978 27-02-1979
DE 4124437	A	30-01-1992	NONE	
GB 533060	A		NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
 PCT/EP 98/01325

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C09B35/64 C09B69/10 C09B67/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 785 084 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 23.Oktober 1955 siehe Seite 5, Zeile 40 – Zeile 55; Ansprüche ---	1-9
A	FR 2 360 635 A (SANDOZ SA) 3.März 1978 siehe Ansprüche & DE 27 33 107 A in der Anmeldung erwähnt ---	1-9
A	DE 41 24 437 A (CIBA GEIGY AG) 30.Januar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1-9
A	GB 533 060 A (J.R. GEIGY AG.) 5.Februar 1941 siehe Ansprüche; Beispiele -----	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,  
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen  
Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-  
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer  
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden  
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie  
ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,  
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach  
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum  
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der  
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der  
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden  
Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung  
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf  
erfindereicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung  
kann nicht als auf erfindereicher Tätigkeit beruhend betrachtet  
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen  
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und  
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

19.Juni 1998

06/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ginoux, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte	nales Aktenzeichen
	PCT/EP 98/01325

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
<b>KEINE</b>			
GB 785084 A			
FR 2360635 A	03-03-1978	CH 619477 A DE 2733107 A GB 1567667 A JP 53017639 A US 4141889 A	30-09-1980 09-02-1978 21-05-1980 17-02-1978 27-02-1979
DE 4124437 A	30-01-1992	<b>KEINE</b>	
GB 533060 A		<b>KEINE</b>	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**